

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-259590

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月29日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

D 2 1 H 19/10  
19/20

D 2 1 H 1/34

B  
E

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-85531

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月21日

(71) 出願人 390008280

ミサワセラミックス株式会社  
愛知県江南市前野町東 2 番地の 1

(72) 発明者 関口 洋嗣

埼玉県越谷市大沢3246-1-203

(72) 発明者 本橋 義信

群馬県館林市若宮町2729-7

(72) 発明者 吉久 徹

埼玉県越谷市大房541-26

(72) 発明者 長島 由美子

埼玉県北本市西高尾4-93

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

(54) 【発明の名称】 変成澱粉を用いた表面紙質向上剤

(57) 【要約】

【課題】 澱粉類を用いて、ポリアクリルアミド系共重合体と同等以上の性能を有する表面紙質向上剤を、安価に提供する。

【解決手段】 澱粉類100重量部にエチレン性不飽和基を有する酸無水物0.01~20重量部を開環付加させて得られる変成澱粉(A)100重量部と(メタ)アクリルアミド(B)10~900重量部とアニオン性及びカチオン性ビニルモノマーの中から選ばれる少なくとも1種のイオン性ビニルモノマー(C)1~500重量部とを共重合させて得られる表面紙質向上剤。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 澱粉類100重量部にエチレン性不飽和基を有する酸無水物0.01~20重量部を開環付加させて得られる変成澱粉(A)100重量部と(メタ)アクリルアミド(B)10~900重量部とアニオン性及びカチオン性ビニルモノマーの中から選ばれる少なくとも1種のイオン性ビニルモノマー(C)1~500重量部とを共重合させて得られる表面紙質向上剤。

【請求項2】 澱粉類100重量部にエチレン性不飽和基を有する酸無水物0.01~20重量部を開環付加させて得られる変成澱粉(A)100重量部と(メタ)アクリルアミド(B)10~900重量部とアニオン性及びカチオン性ビニルモノマーの中から選ばれる少なくとも1種のイオン性ビニルモノマー(C)1~500重量部とノニオン性ビニルモノマー(D)600重量部まで及び/又は架橋性ビニルモノマー(E)50重量部までとを共重合させて得られる表面紙質向上剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、紙の表面強度、内部強度などを向上させる表面紙質向上用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、印刷技術の発展に伴い、印刷の高速化、印刷紙の品質向上が進み、印刷用紙の表面強度、印刷適性等の向上が要求されるようになってきている。これらの要求に対応するために、薬品をバルブスラリーに添加したり、紙の表面に塗工することが行われているが、一般には表面に表面紙質向上剤を塗工して対応している。これまで表面紙質向上剤には澱粉、及びその誘導体(特に酸化澱粉)、カルボキシメチルセルロースをはじめとするセルロース誘導体等の天然水溶性高分子、アクリルアミドを主原料としたポリアクリルアミド系共重合体、及びポリビニルアルコール等の水溶性合成高分子が使用されている。

【0003】澱粉をはじめとする天然高分子は安価であるものの合成高分子に比べて効果が低く、かつ使用する前に加熱溶解する必要があり作業性の面でも問題がある。一方、ポリアクリルアミド系共重合体は天然高分子に比べて効果は良好であるものの、主原料であるアクリルアミドが比較的高価であることや共重合するビニルモノマーが高価な場合が多く、経済性の面で問題があった。

【0004】そこで、澱粉等の天然高分子とアクリルアミド系共重合体の長所を伸ばすべく種々の検討がなされている。たとえば、特公昭61-56359には、澱粉とエチレン性不飽和単量体混合物のグラフト重合体からなる紙用表面サイズ剤が記載されている。

【0005】しかしながら、最近の表面紙質向上の要求に対して従来の技術では性能、コストの面で満足のいく表面紙質向上剤はいまだ得られておらず、安価で高性能

の表面紙質向上剤への要求は高まってきている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は安価でかつポリアクリルアミド系共重合体と同等以上の性能を有する澱粉-アクリルアミド系表面紙質向上剤を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、特定の酸無水物を澱粉に付加した変成澱粉とアクリルアミドと特定のビニルモノマーとを共重合させることにより、目的を達成できることを見出した。

【0008】斯くして、本発明によれば、澱粉類100重量部にエチレン性不飽和基を有する酸無水物0.01~20重量部を開環付加させて得られる変成澱粉(A)100重量部と(メタ)アクリルアミド(B)10~900重量部とアニオン性及びカチオン性ビニルモノマーの中から選ばれる少なくとも1種のイオン性ビニルモノマー(C)1~500重量部とを、好ましくは水中で、共重合させて得られる表面紙質向上剤が提供される。

【0009】本発明では、澱粉類としては、各種公知のものを使用でき、例えば、とうもろこし、馬鈴薯、米、小麦、甘藷、タピオカ、サゴからの各種澱粉、酸化澱粉、ジアルデヒド澱粉、リン酸エステル澱粉、カルボキシメチル澱粉、ヒドロキシエチル澱粉、カチオン澱粉、カルバミルエチル澱粉、シアノエチル澱粉、硫酸エステル澱粉、硝酸エステル澱粉等の変成澱粉、同様のセルロース類の誘導体などが挙げられる。

【0010】エチレン性不飽和結合を有する酸無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が用いられる。

【0011】(メタ)アクリルアミド(B)とはアクリルアミド及び/またはメタアクリルアミドを意味する(以下における(メタ)も同意である)が、この中でアクリルアミドが経済面から望ましい。

【0012】イオン性ビニルモノマー(C)としては、アニオン性ビニルモノマー及びカチオン性ビニルモノマーから選ばれる少なくとも1種が用いられる。

【0013】アニオン性ビニルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸などのようなモノカルボン酸類及びそれらのナトリウム、カリウム、アンモニウム塩等；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などのようなジカルボン酸類及びそれらのナトリウム、カリウム、アンモニウム塩等；2-アクリルアミド-2-メチルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸などのようなスルホン酸類及びそれらのナトリウム、カリウム、アンモニウム塩等、が挙げられる。

【0014】カチオン性ビニルモノマーとしては、例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジェ

チルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ビニルピリジンなどのような第三級アミノ基を有するビニルモノマー及びそれらの有機酸、無機酸塩等;上記三級アミノ基を有するビニルモノマーをヨウ化メチル、ジメチル硫酸、エピクロロヒドリン、塩化ベンジル等のような四級化剤によって四級アンモニウム塩としたビニルモノマー等;アリルアミン及びその酸塩;ビニルイミダゾール;ビニルカルバゾール等、が挙げられる。

【0015】本発明では、これらのイオン性ビニルモノマー(C)のほかに、組成物の水溶性を阻害しない限度で、ノニオン性ビニルモノマー(D)600重量部までを共重合に使用することができる。ノニオン性ビニルモノマー(D)の例としては、スチレン、(メタ)アクリル酸の炭素数1~18のアルキルエステル、グリシジルエステル、酢酸ビニル、アクリロニトリル等が挙げられる。

【0016】変成澱粉(A)には架橋性があるが、必要な場合には架橋性ビニルモノマー(E)50重量部までを共重合に使用することもできる。架橋性ビニルモノマー(E)の例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のようなジ(メタ)アクリレート類;メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレンビス(メタ)アクリルアミド、ヘキサメチレンビス(メタ)アクリルアミド等のようなビス(メタ)アクリルアミド類;アジピン酸ジビニル、セバシン酸ジビニル等のようなジビニルエステル類;エポキシアクリレート類;ジビニルベンゼン;ウレタンアクリレート類;N-メチロールアクリルアミド;ジアリルフタレート;ジアリルアミン及びその酸塩;トリアリルアミン及びその酸塩;トリアリルシアヌレート;トリアリルイソシアヌレート、等が挙げられる。本発明の変成澱粉(A)は、澱粉類100重量部を分散させた水溶液中に0.01~20重量部のエチレン性不飽和結合を有する酸無水物を投入し、5~100℃の温度で5分~5時間の反応を行うことによって得られる。投入する酸無水物量が0.01重量部以下の場合には変成澱粉(A)とモノマー類(B)~(E)との反応性が乏しくなり、また20重量部を超えると変成澱粉(A)とモノマー類(B)~(E)との反応が過度に進み、ゲル化するため好ましくない。

【0017】本発明の表面紙質向上組成物は、例えば、変成澱粉(A)を含有する水性液中に、(メタ)アクリルアミド(B)並びにアニオン性及びカチオン性ビニルモノマーの中から選ばれる少なくとも1種のイオン性ビニルモノマー(C)と、必要に応じてノニオン性ビニルモノマー(D)及び/又は架橋性ビニルモノマー(E)とを添加し、相互に共重合させることによって得られ

る。アクリルアミド(B)並びにアニオン性及びカチオン性ビニルモノマーの中から選ばれる少なくとも1種のビニルモノマー(C)の使用量は、変成澱粉(A)100重量部に対し、それぞれ10~900重量部及び1~500重量部であり、対象となる紙の性能要求に応じて、比率を選定する。性能面、コスト面などを考慮に入れると、変成澱粉(A)100重量部に対し、(メタ)アクリルアミド(B)は40~500重量部、イオン性ビニルモノマー(C)は1~500重量部、ノニオン性ビニルモノマーDは500重量部まで、架橋性ビニルモノマー(E)は30重量部までが好ましい。

【0018】共重合反応における重合開始剤としては、種々の公知のものが使用できる。例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等のような水溶性開始剤を全モノマーに対し0.01~5重量%使用する。この際、公知の還元剤を併用して、レドックス重合することもできる。還元剤の例としては、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、イソプロピルアルコール、シュウ酸、トリエタノールアミン等が挙げられる。また必要に応じて、公知の連鎖移動剤を使用することもでき、その例としては、アリルアルコール、アリルアミン等のようなアリル化合物、次亜リン酸ナトリウム、イソプロピルアルコール、メルカプトエタノール等が挙げられる。そのほか、公知の消泡剤、防腐剤、粘度低下剤たとえば塩化ナトリウムや尿素など、を使用することもできる。

【0019】本発明の処理剤は、適用する紙に特に限定はなく、例えば、新聞用紙、コート原紙、PPC用紙、フォーム用紙、インクジェット用紙、感熱紙、感圧紙、筆記用紙、板紙等に、填料、染料、内添サイズ剤、紙力増強剤、濾水歩留まり剤等の含有の有無にかかわらず適用できる。

【0020】本発明の処理剤は、通常、所定濃度の水溶液の形態で、サイズプレスコーター、ゲートロールコーター、ブレードコーター、キャレンダー、ナイフコーター、エアーナイフコーター、バーコーター、含浸処理等により塗工することができる。本発明の処理剤は、また、澱粉類、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等のような、本発明の処理剤と相溶性のある処理剤と併用して塗工することもできる。

【0021】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明を説明する。各例において、部及び%はいずれも重量基準である。

【0022】実施例1

温度計、攪拌機及び冷却管を装備した3つ口フラスコに、タビオカ澱粉95.8部、無水マレイン酸4.2部及び蒸留水542.7部を仕込み、80℃で15分反応させた。反応終了後、冷却して、変成澱粉水性液を得た。変成澱粉100部を含むこの水性液642.7部中に5

5  
0%アクリルアミド水溶液231.4部、イタコン酸11.2部、アリルアルコール1.90部、過硫酸アンモニウム0.63部及び蒸留水104.2部を投入し、80℃で2時間反応させた。反応終了後、冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液12.0部及び尿素52.9部を加えることにより、固形分25.2%、粘度7200cps、pH7.4の組成物を得た。

【0023】実施例2～6及び比較例1～2

タビオカ澱粉、無水マレイン酸、(メタ)アクリルアミド(B)、及びモノマー類(C)、(D)及び(E)を表1に示す量で使用し、製品固形分が25%、pHが7.5±0.5となるように蒸留水の量及び20%水酸化ナトリウム水溶液の量を変更したこと以外は、実施例1と同様にして組成物を得た。

【0024】比較例3

温度計、攪拌機及び冷却管を装備した3つ口フラスコに、50%アクリルアミド水溶液359.5部、アクリル酸25.3部、次亜リン酸ナトリウム1.0部、過硫酸\*

表1 モノマー組成及び製品物性

| 組成物  | タビオカ澱粉 | 無水マレイン酸 | モノマー            |                 |         |           | 過硫酸アンモニウム  | 原素   | 製品物性      |        |         |     |
|------|--------|---------|-----------------|-----------------|---------|-----------|------------|------|-----------|--------|---------|-----|
|      |        |         | (B)<br>50%AN水溶液 | (C)             | (D)     | (E)       |            |      | 過硫酸アンモニウム | 固形分(%) | 粘度(cps) | pH  |
| 実施例1 | 95.8   | 4.2     | 231.4           | IAC 11.2        | —       | —         | Allyl 1.9  | 0.63 | 52.9      | 25.2   | 7200    | 7.4 |
| 実施例2 | 95.8   | 4.2     | 240.8           | AAc 6.4         | —       | —         | SPB 0.3    | 0.63 | 52.9      | 25.1   | 6800    | 7.5 |
| 実施例3 | 94.9   | 5.1     | 234.4           | MAN 3.4         | —       | —         | SPB 0.4    | 0.63 | 52.4      | 25     | 8800    | 7.6 |
| 実施例4 | 94.9   | 5.1     | 234.4           | IAC 11.2/DN 2.6 | —       | —         | Allyl 1.6  | 0.63 | 52.4      | 25.3   | 5100    | 7.8 |
| 実施例5 | 95.8   | 4.2     | 208.2           | IAC 11.2        | AN 11.6 | —         | Allyl 1.9  | 0.63 | 52.9      | 25     | 8600    | 7.8 |
| 実施例6 | 95.8   | 4.2     | 231.4           | IAC 11.2        | —       | NBAA 0.63 | Allyl 2.11 | 0.63 | 52.9      | 24.9   | 8000    | 7.5 |
| 比較例1 | 95.8   | 4.2     | 253.7           | —               | —       | —         | SPB 0.3    | 0.63 | 52.9      | 25.2   | 7700    | 7.7 |
| 比較例2 | 100    | 0       | 240.8           | AAc 6.4         | —       | —         | SPB 0.3    | 0.63 | 52.9      | 25.3   | 8900    | 7.3 |
| 比較例3 | 0      | 0       | 359.5           | AAc 25.3        | —       | —         | SPB 1.0    | 0.32 | 50.0      | 25.2   | 8100    | 7.4 |
| 比較例4 | 0      | 0       | 371.7           | IAC 14.2        | —       | —         | IPA 15     | 0.32 | 50.0      | 25.1   | 9000    | 7.1 |

注1) AN: アクリルアミド AAc: アクリル酸 IAC: イタコン酸 MAN: 無水マレイン酸 DN: ジメチルアミノエチルメタクリレート  
AN: アクリロニトリル NBA: メチレンビスアクリルアミド Allyl: アリルアルコール IPA: イソプロピルアルコール

SPB: 次亜リン酸ナトリウム

注2) 表中の諸原料物質の数値は部数を示す

【0028】性能試験例

酸化澱粉3%を含有する塗工用水溶液、酸化澱粉3%と実施例1～6又は比較例1～4の組成物(固形分換算)0.3%とを含有する塗工用水溶液、酸化澱粉3%と実施例1～6又は比較例1～4の組成物(固形分換算)1%とを含有する塗工用水溶液、並びに実施例1～6又は比較例1～4の組成物(固形分換算)1%を含有する塗工用水溶液を調製した。これらの塗工用水溶液に酸性上質紙(坪量80g/m<sup>2</sup>)を1秒間浸漬し、100℃で1分間乾燥して得られる塗工紙について、表面強度及び内部強度を試験した。なお測定は下記の方法にて行った。

【0029】[内部強度] インターナルボンドテスト

\*アンモニウム0.32部及び蒸留水550.8部を投入し、80℃で2時間反応させた。反応終了後、冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液13.1部、尿素50部を加えることにより、固形分25.2%、粘度8100cps、pH7.4の組成物を得た。

【0025】比較例4

温度計、攪拌機及び冷却管を装備した3つ口フラスコに、50%アクリルアミド水溶液371.7部、イタコン酸14.2部、イソプロピルアルコール15部、過硫酸アンモニウム0.32部及び蒸留水535.8部を投入し、80℃で2時間反応させた。反応終了後、冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液13.1部、尿素50部を加えることにより、固形分25.1%、粘度9000cps、pH7.1の組成物を得た。

【0026】これら実施例及び比較例におけるモノマー組成及び製品物性を、まとめて表1に示す。

【0027】

【表1】

ー(熊谷理機工業社製)を使用し、プレス圧4kg/cm<sup>2</sup>、プレス時間10秒で試験した。

【0030】[表面強度] RI印刷試験機(明製作所社製)を使用し(インキタックグレード25)、紙表面の剥け具合を肉眼で観察し、5を優、1を劣として5段階評価した。

【0031】試験の結果について表2に示す。表2に示されるように、本発明の処理剤は、比較例に比べ、いずれの塗工量でも、表面強度、内部強度ともに優れた性能を有していることがわかる。

【0032】

【表2】

表2 表面強度及び内部強度の測定結果

| 組成物  | 塗工液組成<br>酸化澱粉/組成物 (%) | 塗工量(g/m <sup>2</sup> ) |       | 表面強度 | 内部強度<br>(kgf/cm) |
|------|-----------------------|------------------------|-------|------|------------------|
|      |                       | 酸化澱粉                   | 組成物   |      |                  |
| ブランク | 3/0                   | 0.56                   | 0     | 1    | 1.20             |
| 実施例1 | 3/0.3                 | 0.55                   | 0.055 | 3    | 1.30             |
| 実施例2 | 3/0.3                 | 0.54                   | 0.054 | 3    | 1.31             |
| 実施例3 | 3/0.3                 | 0.55                   | 0.055 | 3    | 1.29             |
| 実施例4 | 3/0.3                 | 0.55                   | 0.055 | 3    | 1.29             |
| 実施例5 | 3/0.3                 | 0.56                   | 0.056 | 3    | 1.31             |
| 実施例6 | 3/0.3                 | 0.55                   | 0.055 | 3    | 1.30             |
| 比較例1 | 3/0.3                 | 0.55                   | 0.055 | 2    | 1.26             |
| 比較例2 | 3/0.3                 | 0.55                   | 0.055 | 2    | 1.25             |
| 比較例3 | 3/0.3                 | 0.54                   | 0.054 | 2    | 1.26             |
| 比較例4 | 3/0.3                 | 0.56                   | 0.056 | 2    | 1.27             |
| 実施例1 | 3/1                   | 0.55                   | 0.183 | 5    | 1.53             |
| 実施例2 | 3/1                   | 0.55                   | 0.184 | 5    | 1.52             |
| 実施例3 | 3/1                   | 0.56                   | 0.187 | 5    | 1.52             |
| 実施例4 | 3/1                   | 0.55                   | 0.183 | 5    | 1.52             |
| 実施例5 | 3/1                   | 0.56                   | 0.186 | 5    | 1.54             |
| 実施例6 | 3/1                   | 0.56                   | 0.186 | 5    | 1.53             |
| 比較例1 | 3/1                   | 0.55                   | 0.184 | 4    | 1.47             |
| 比較例2 | 3/1                   | 0.56                   | 0.187 | 4    | 1.48             |
| 比較例3 | 3/1                   | 0.55                   | 0.183 | 4    | 1.47             |
| 比較例4 | 3/1                   | 0.55                   | 0.184 | 4    | 1.49             |
| 実施例1 | 0/1                   | 0                      | 0.185 | 3    | 1.28             |
| 実施例2 | 0/1                   | 0                      | 0.184 | 3    | 1.29             |
| 実施例3 | 0/1                   | 0                      | 0.183 | 3    | 1.29             |
| 実施例4 | 0/1                   | 0                      | 0.183 | 3    | 1.29             |
| 実施例5 | 0/1                   | 0                      | 0.184 | 3    | 1.28             |
| 実施例6 | 0/1                   | 0                      | 0.185 | 3    | 1.30             |
| 比較例1 | 0/1                   | 0                      | 0.185 | 2    | 1.28             |
| 比較例2 | 0/1                   | 0                      | 0.183 | 2    | 1.28             |
| 比較例3 | 0/1                   | 0                      | 0.184 | 2    | 1.27             |
| 比較例4 | 0/1                   | 0                      | 0.184 | 2    | 1.28             |

## 【0033】

【発明の効果】本発明の表面紙質向上剤は、特定の酸無水物を澱粉に付加した変成澱粉を、好ましくは水中で、アクリルアミド及び特定のビニルモノマーと共重合させることにより得られる組成物であり、澱粉を使用しないアクリルアミド系の組成物に比べて、表面紙質をより向

上させる。従来、澱粉類はアクリルアミド系組成物よりも効果に乏しいとされてきたが、本発明により、比較的高価なアクリルアミドに替えて安価な澱粉類を性能を低下させずに使用できるため、より安価な表面紙質向上剤を提供することが可能となり、工業的に価値の高い効果がもたらされる。